

Décoloration du méthyl orange en présence du cuivre via un procédé Fenton-like hétérogène

Meriem Hamidani, Souad Djerad*

Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés,
Université Badji Mokhtar - Annaba, Algérie

Info. Article

Historique de l'article

Received 16/09/2022

Revised 26 /10/2022

Accepted 27/10/2022

Mots-clés:

Cuivre, Ascorbate de sodium, Réduction, Methyl Orange, H₂O₂ in situ, Radicaux hydroxyls, POAs.

RESUME

Dans ce travail, une poudre de cuivre a été synthétisée avec une méthode éco-compatible basée sur la réduction d'une solution de sulfate de cuivre avec l'ascorbate de sodium (vitamine C). La poudre obtenue est composée majoritairement de cuivre métallique (Cu) avec la présence mineure de cuprite (Cu₂O). Le produit obtenu a été utilisé pour générer in-situ H₂O₂/OH via une réaction d'oxydo-réduction se produisant en milieu aqueux acide entre le cuivre et l'oxygène dissout dans l'eau. Le cuivre a été utilisé dans une réaction de décoloration du méthyl orange (MO). Les résultats ont montré que l'utilisation 30 mg du cuivre à 60 °C a totalement décoloré le MO au bout de 90 min. L'application des ultrasons à 40 kHz et l'ajout de H₂O₂ à 6 mM à fortement réduit le temps pour la décoloration totale à 6 min.

* Auteur Correspondant: Souad Djerad

Email: s_djerad@hotmail.com

1. INTRODUCTION

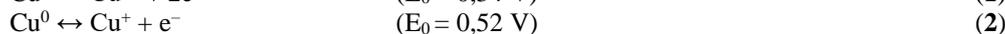
La pollution environnementale provoquée par le rejet de produits toxiques dans l'eau et les sols est considérée comme l'un des problèmes majeurs de ce siècle [1]. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) générant des espèces oxydantes de différentes natures sont considérés comme les méthodes les plus prometteuses pour le traitement des polluants organiques [2]. L'une des méthodes les plus utilisées est le procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) qui utilise le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme oxydant et le Fe²⁺ comme catalyseur [3]. Le mélange de ces deux réactifs génère des espèces radicalaires comme le radical hydroperoxyde (HO₂[•]) et le radical hydroxyle (OH[•]). Ce dernier étant le deuxième oxydant le plus puissant dans la nature après le fluor [3].

Un grand nombre de travaux de recherche a été consacré à l'utilisation de cette méthode dans la dépollution des effluents liquides [2-4]. La plupart des travaux utilisent le 'Fenton homogène' dans lequel les deux réactifs sont sous forme dissoute dans l'eau. Cependant, malgré sa facile mise en œuvre, ce procédé nécessite l'utilisation continue de H₂O₂ ce qui peut être onéreux de point de vue économique et dangereux lors de la manipulation du liquide. Afin de pallier à ce problème, il a été découvert que certains métaux dans des conditions opératoires bien définies peuvent produire le H₂O₂ dans l'eau [5].

La production in situ de H₂O₂ par un métal (M) a lieu lorsque le potentiel redox du couple (M/Mⁿ⁺) est inférieur à celui du couple (O₂/H₂O₂). C'est le cas de l'aluminium (Al/Al³⁺ = -1,67 V), du fer (Fe/Fe²⁺ = -0,44 V) et du cuivre (Cu/Cu²⁺ = +0,34 V) qui possèdent des potentiels redox inférieurs à celui du couple (O₂/H₂O₂ = +0,7 V) favorisant ainsi la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau en peroxyde d'hydrogène.

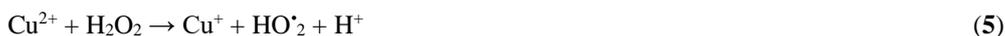
Ce phénomène d'oxydo-réduction se produit en milieu aéré et acide qui favorise l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau, autrement, en milieu non aéré ce phénomène de formation de H₂O₂ n'aura pas lieu.

Dans la littérature, le fer a été considéré comme le meilleur catalyseur dans le procédé Fenton à cause de considérations économiques mais aussi d'efficacité, et peu de travaux ont été consacrés à l'utilisation d'autres types de catalyseurs [2-5]. Le cuivre est un métal stable qui possède des propriétés de conduction électrique et thermique intéressantes. Ces caractéristiques font parties des critères d'un bon catalyseur. Le cuivre peut être utilisé pour la génération in-situ de H₂O₂ selon les réactions suivantes [5] :



Une fois le peroxyde d'hydrogène formé, il permet la mise en place d'un processus type Fenton-like grâce à la présence simultanée de H₂O₂ et Cu⁺/Cu²⁺ dans la solution et générant des radicaux libres :





La formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et HO_2^{\cdot} dans un milieu contenant des polluants organiques va permettre leur dégradation grâce à des réactions d'oxydation rapides :



Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur l'utilisation du cuivre solide dans le procédé Fenton hétérogène [5] et aucun travail n'a été trouvé dans la littérature utilisant le cuivre métallique combiné avec son oxyde dans ce cas.

Ainsi, ce travail a été consacré à la synthèse d'une poudre à base de cuivre par réduction chimique d'un sel de cuivre par l'ascorbate de sodium. La synthèse a été réalisée sans protection de l'air afin de permettre l'oxydation d'une fraction du cuivre métallique pour obtenir une poudre composée de $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$.

L'ascorbate de sodium utilisé comme réducteur est un produit non toxique et consommé par les êtres humains. En effet, l'ascorbate de sodium (E301) est le sel de l'acide ascorbique ou vitamine C (E300). Les deux produits sont employés comme additifs alimentaires jouant le rôle d'antioxydants, de préservateurs de couleur ou de suppléments vitaminiques. Ils sont utilisés dans les pâtés des viandes, les aliments surgelés, les aliments pour bébé et dans les cosmétiques [6]. Cette méthode de synthèse est ainsi considérée comme verte.

Afin d'étudier l'efficacité du cuivre synthétisé dans le procédé Fenton, la poudre a été testée dans la décoloration du méthyl orange (MO). Le méthyl orange est une substance organique hétérocyclique de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$. Ce colorant est très utilisé dans l'industrie du papier et du textile ainsi que comme indicateur coloré dans les réactions chimiques. Il est aussi très utilisé comme molécule test représentant les composés organiques anioniques.

Dans ce travail le cuivre synthétisé jouera donc le rôle d'un catalyseur solide dans le Procédé Fenton hétérogène mais aussi de générateur de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est l'oxydant dans ce procédé.

Cette double fonction du cuivre permet la mise en place d'un procédé très simple de dégradation des polluants organiques dans lequel on n'aura besoin de mettre en contact que la poudre synthétisée et le polluant. Ceci rend cette méthode très attractive du point de vue économique et environnementale.

2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CUIVRE

Le cuivre a été préparé comme suit : 25 mmol de CuSO_4 ont été mélangés avec 25 mmol d'ascorbate de sodium à 60°C sous une agitation magnétique de 250 tr/min. La concentration des réactifs, la température de synthèse et la vitesse d'agitation ont été choisis après une série d'expériences préliminaires ayant pour but d'optimiser les conditions opératoires de synthèse.

Le mélange des deux solutions forme instantanément une suspension de couleur jaune qui se transforme en orange, marron et enfin en rose. La transformation de la suspension jaune en orange indique la formation de la cuprite (Cu_2O) et la couleur rose qui apparaît au bout de 30 min indique la présence du cuivre métallique (Cu). Le temps total fixé pour l'expérience a été de 60 min afin de s'assurer de la réduction de la totalité des ions cuivriques.

A la fin de l'opération, les particules ont été filtrées, lavées avec de l'eau distillée, séchées à l'air libre et stockées. La constitution des phases a été réalisée avec un diffractomètre à rayons X Rigaku-Ultima IV utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) entre 20 et 80° . La morphologie des particules a été examinée au microscope électronique à balayage FEI Quanta 250 FEG.

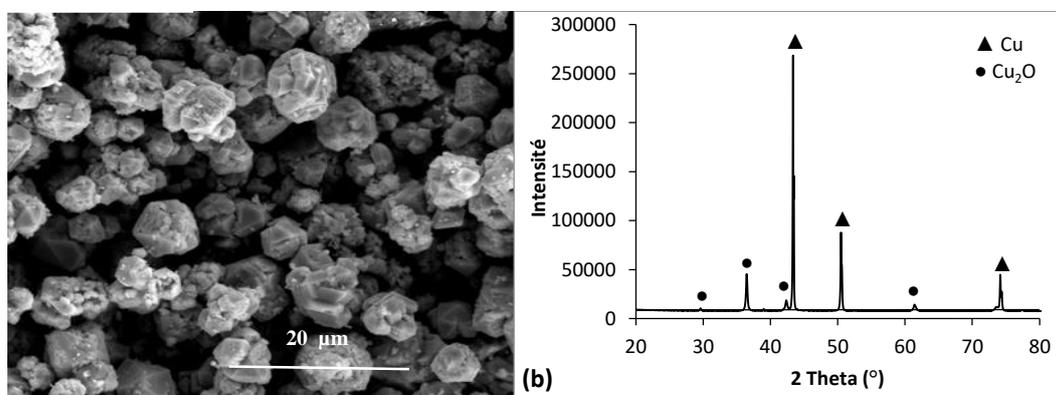


Figure 1. Caractérisation du cuivre synthétisé par MEB (a) et DRX (b)

La poudre obtenue est formée de particules de dimension allant de $0,5$ à $1,5 \mu\text{m}$ agglomérées en particules de plus grandes tailles d'environ $8 \mu\text{m}$ (Figure 1a). Cette agglomération est la conséquence de l'absence d'agents de dispersion généralement utilisés dans la synthèse des poudres.

L'analyse par DRX montre un solide composé de cuivre métallique (Cu) ($2\theta = 43,3^\circ-50,4^\circ-74,1^\circ$) avec une taille des cristallites calculée avec la méthode de Scherrer de 652,4 nm et de cuprite Cu₂O ($2\theta = 29,6^\circ-36,5^\circ-42,4^\circ-61,4^\circ$) ayant une taille des cristallites de 102,82 nm (Figure 1b). Le cuivre métallique Cu est majoritaire par rapport à la cuprite Cu₂O.

3. APPLICATION DU CUIVRE DANS LA DECOLORATION DU MÉTHYL ORANGE

L'expérience de dégradation du MO a été menée comme suit : une masse *m* du cuivre a été ajoutée à 100 mL d'une solution de méthyl orange (MO) à la concentration de 10⁻⁵ M et acidifiée à pH 3 en utilisant l'acide sulfurique.

L'expérience a été réalisée dans un bain thermostaté sous agitation magnétique constante de 100 tr/min. Le milieu acide a été choisi car des expériences préliminaires ont montré qu'en milieu neutre aucune réaction ne se produit en présence du cuivre et du colorant.

Après chaque intervalle de temps, des prélèvements de la solution sont effectués à l'aide d'une seringue (V=3mL) pour être analysés par un spectrophotomètre UV/Visible (JENWAY 6705 UV/Vis) à la longueur d'onde $\lambda=508$ nm. Une fois analysé, l'échantillon est remis à la solution afin de préserver le volume total de la solution. Chaque expérience a été répétée 3 fois. Les valeurs de l'absorbance sont notées avec lesquelles le pourcentage de décoloration du MO a été calculé comme suit :

$$\text{Efficacité de décoloration (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

avec A_0 étant l'absorbance initiale et A_t l'absorbance à différents temps *t*.

Tout d'abord, la décoloration du méthyl orange (MO) a été étudiée en présence du cuivre seul (système Cu) en variant les paramètres opératoires tels que la masse du cuivre, la température, le pH et le volume de la solution afin de les optimiser. Par la suite le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à différentes concentrations a été ajouté au cuivre (système Cu/H₂O₂) afin d'accélérer un peu plus la réaction et déterminer la concentration optimale de H₂O₂. De même, les ultrasons ont été appliqués avec le cuivre (système Cu/US) et enfin les trois paramètres ont été combinés ensemble (système Cu/H₂O₂/US). Les résultats sont présentés ci-après.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Système Cu

L'effet de la masse du cuivre a été étudié en testant différentes quantités : 10- 20- 30 et 40 mg. Les autres paramètres ont été maintenus constants soient : 60 °C, 100 tr/min et pH 3. Les résultats montrent que l'efficacité de la décoloration augmente avec l'augmentation de la masse du cuivre (Figure 2a). Ceci est due au fait que l'augmentation de la quantité du cuivre produit plus de molécules de H₂O₂ qui à leur tour vont former plus de radicaux hydroxyles et attaquer plus rapidement les molécules du colorant.

Une décoloration totale a été obtenue avec 30 et 40 mg après 90 min. Avec 10 et 20 mg la cinétique de la réaction est plus lente enregistrant 87,11 et 97,48 % respectivement après 160 min.

La décoloration du méthyl orange suit une cinétique de pseudo-premier ordre pour laquelle l'équation suivante peut être utilisée :

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k.t \quad (8)$$

Avec A_0 l'absorbance initiale et A_t l'absorbance à différents temps *t* et *k* la constante de vitesse (min⁻¹).

Le calcul des constantes de vitesse (*k*) pour l'effet de la masse du cuivre a montré que la valeur a augmenté de 0,03 min⁻¹ avec 10 mg à 0,083 min⁻¹ avec 40 mg (tableau 1). Il faut toutefois remarquer que la décoloration démarre rapidement quel que soit la quantité utilisée du cuivre. Ceci peut être constaté dans les 5 premières minutes où les cinétiques étaient relativement les mêmes. Ce fait est probablement lié à la forte réactivité du solide préparé. D'un autre côté, et étant donné que la décoloration totale a été atteinte en même temps avec 30 et 40 mg, la masse de 30 mg a été choisie pour le reste des opérations.

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs allant de 30 à 60 °C en utilisant 30 mg de cuivre, un pH de la solution de 3 et une agitation de 100 tr/min. Les résultats montrent que la décoloration est favorisée par l'augmentation de la température (Figure 2b). En effet, le pourcentage de décoloration est passé de 73,46 % à 30 °C après 160 min à 100 % à 60°C après 90 min. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de l'agitation des espèces réactives avec l'augmentation de la température engendrant des collisions importantes et accélérant par conséquent les réactions chimiques [7]. La constante de vitesse calculée à 60 °C (0,041 min⁻¹) est 2,85 fois celle enregistrée à 30 °C (0,014 min⁻¹).

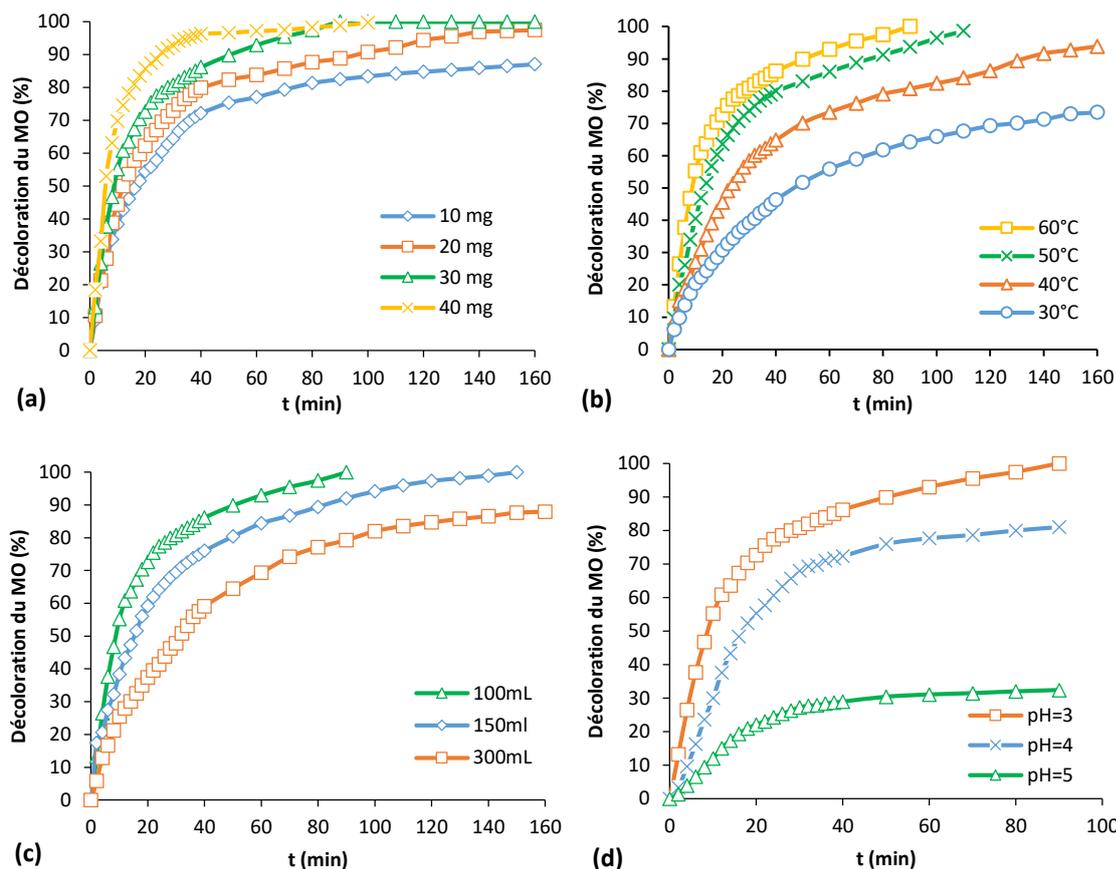


Figure 2. Effet de la masse du cuivre (a), de la température (b), du volume de la solution (c) et du pH (d) sur la décoloration du méthyl orange

Le calcul des constantes de vitesse à différentes températures a permis la détermination de l'énergie d'activation de la réaction en utilisant l'équation d'Arrhenius $k = Ae^{-Ea/RT}$. Le traçage de $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour chaque température a été effectué afin de déterminer la pente Ea/R qui a permis de calculer l'énergie d'activation $Ea = 49,13 \text{ kJ/mol}$ (Figure 3).

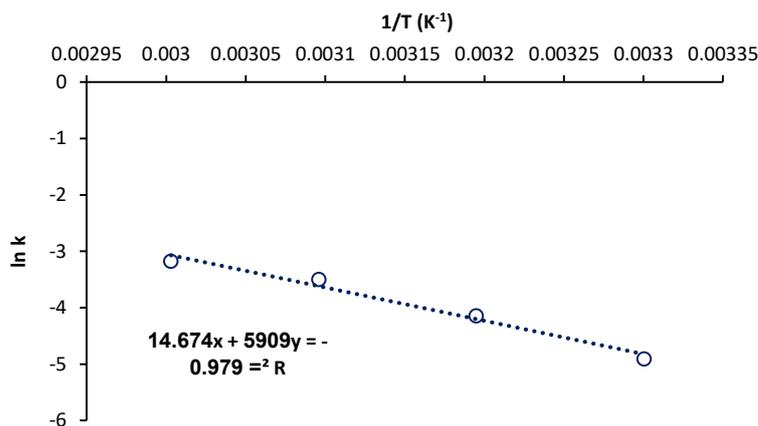


Figure 3. Détermination de l'énergie d'activation pour la réaction de décoloration du MO par le cuivre.

L'effet du volume de la solution a été étudié en testant trois valeurs 100, 150 et 300 mL en utilisant 30 mg de cuivre et en travaillant à 60 °C et 100 tr/min. Les résultats montrent que la diminution du volume de la solution augmente l'efficacité de décoloration (Figure 2c). Ceci est probablement dû à l'augmentation des fréquences de collision entre les réactifs se produisant dans les petits volumes et résultant dans l'accélération des réactions [8]. La constante de vitesse a augmenté de 2,5 fois lorsque le volume de la solution a diminué de 300 mL (0,016 min⁻¹) à 100 mL (0,041 min⁻¹).

L'effet du pH de la solution du colorant a été étudié en testant trois valeurs 3, 4 et 5 en utilisant 30 mg de cuivre à 60 °C et une agitation de 100 tr/min. Les résultats montrent que le milieu acide est favorable à la décoloration du méthyl orange (Figure 2d). A pH 3, la constante de vitesse ($0,041 \text{ min}^{-1}$) est 3,2fois supérieure à celle calculée à pH 5 ($0,013 \text{ min}^{-1}$). Le milieu acide est propice à l'oxydation du cuivre pour générer des électrons et provoquer la formation de H_2O_2 et des radicaux hydroxyles.

Cette réaction de décoloration est basée sur la formation in situ de H_2O_2 par le cuivre lui-même sans aucun apport externe. La formation du peroxyde d'hydrogène a été mise en évidence par l'utilisation de la méthode au permanganate [9]. Les quantités de H_2O_2 formées après 2, 10 et 25 min ont été 32, 75, 95 μM respectivement.

De même, la mise en évidence des radicaux hydroxyles a été réalisée en ajoutant 1 mL du 2-propanol à la solution du méthyl orange avant l'ajout du cuivre.

Le 2-propanol est un alcool connu pour être un inhibiteur (scavenger) qui réagit très rapidement avec les radicaux hydroxyles ($k_{\text{OH}, 2\text{-propanol}} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [10]. Si l'ajout d'une quantité de cet alcool à une réaction chimique provoque son arrêt ou son ralentissement cela indique la présence des radicaux hydroxyles. Si aucun effet ne se produit, alors la réaction est due à un procédé non radicalaire. Pour cette expérience, l'ajout du 2-propanol a provoqué l'arrêt de la réaction puisqu'aucune diminution de l'absorbance n'a été observée. Ceci laisse déduire que la décoloration du MO est bien due à la formation de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}$ dans la solution.

Le composé utilisé dans ce travail est formé par le cuivre et son oxyde ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$). Le mode de fonctionnement de ce composé dans la dégradation des molécules organiques est basé sur la production in-situ des radicaux hydroxyles très réactifs.

Tableau 1 : Valeurs des constantes de vitesses en fonction des paramètres étudiés

| Paramètre étudié | $\text{Ln}(A_0/A) = k.t \pm b$ | R^2 |
|--|--------------------------------|-------|
| Masse de cuivre (mg) | | |
| m = 10 | 0.030x-0.131 | 0.981 |
| m = 20 | 0.039x-0.142 | 0.980 |
| m = 30 | 0.041x-0.328 | 0.975 |
| m = 40 | 0.083x-0.214 | 0.983 |
| Température (°C) | | |
| 30 | 0.014x-0.057 | 0.988 |
| 40 | 0.026x-0.057 | 0.991 |
| 50 | 0.040x-0.106 | 0.981 |
| 60 | 0.041x-0.328 | 0.975 |
| pH | | |
| 3 | 0.041x-0.328 | 0.975 |
| 4 | 0.034x+0.023 | 0.987 |
| 5 | 0.013x+0.013 | 0.978 |
| Volume de la solution (mL) | | |
| 100 | 0.041x-0.328 | 0.975 |
| 150 | 0.026x-0.278 | 0.980 |
| 300 | 0.016x-0.133 | 0.983 |
| Ajout de H_2O_2(mM) (Système Cu/H_2O_2) | | |
| 1 | 0.199x+0.097 | 0.996 |
| 6 | 0.428x+0.147 | 0.985 |
| 10 | 0.287x+0.009 | 0.995 |
| 100 | 0.238x+0.004 | 0.996 |
| Application des Ultrasons à 40 kHz (Système Cu/US) | | |
| 0-6min | 0.287x+0.083 | 0.980 |
| 6-40min | 0.075x-1.102 | 0.981 |
| Ajout de H_2O_2 (mM) + Ultrasons (Système Cu/H_2O_2/US) | | |
| 1 | 0.285x+0.106 | 0.983 |
| 6 | 0.670x+0.058 | 0.993 |
| 10 | 0.448x+0.072 | 0.994 |
| 100 | 0.389x+0.102 | 0.992 |

Dans des travaux antérieurs, ce composé a été préparé par réduction du sulfate de cuivre avec l'ascorbate de sodium mais sous d'autres conditions opératoires et a été testé dans la dégradation d'un colorant cationique (bleu de méthylène) [11,12]. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le cuivre pur (composé uniquement de Cu^0). Les résultats ont montré qu'un composé formé du métal et de son oxyde était plus actif que le métal seul malgré le fait que c'est la forme métallique qui génère les radicaux hydroxyles et non l'oxyde. Le mécanisme qui expliquerait l'accélération de la réaction de dégradation due à la présence de l'oxydereste à déterminer.

En testant ce solide avec un colorant anionique comme c'est le cas dans ce travail, il peut être observé que les résultats sont tout aussi satisfaisant et qu'en fait quel que soit la nature de la molécule ciblée, la dégradation

aura toujours lieu car elle est due à la réactivité élevée des radicaux hydroxyles qui ont un caractère oxydant élevé ($E_0 = 2,6 \text{ eV}$) et sont surtout non sélectifs.

4.2 Ajout du peroxyde d'hydrogène au cuivre (Système Cu/H₂O₂)

Le cuivre synthétisé a montré une bonne efficacité dans la décoloration du méthyl orange. Cependant et afin d'accélérer encore plus la réaction, du peroxyde d'hydrogène a été ajouté à différentes concentrations allant de 1 à 100 mM en utilisant 30 mg de cuivre à 60°C et 100 tr/min. Les résultats montrent une accélération de la réaction de décoloration du MO. L'augmentation de la concentration de H₂O₂ jusqu'à 6 mM a accéléré la réaction mais au-delà de cette valeur avec 10 et 100 mM la cinétique diminue (Figure 4).

Il est à noter que l'ajout de 1 mM seulement a remarquablement accéléré la réaction puisque la constante de vitesse est passée de 0,041 min⁻¹ avec 30 mg de cuivre seul à 0,199 min⁻¹ lorsque le peroxyde d'hydrogène a été ajouté à 1 mM soit une augmentation de 4,8 fois (tableau 1). L'accélération de la réaction en présence de 6 mM de H₂O₂ (0,428 min⁻¹) a été de 10,28 fois celle en présence du cuivre seul.

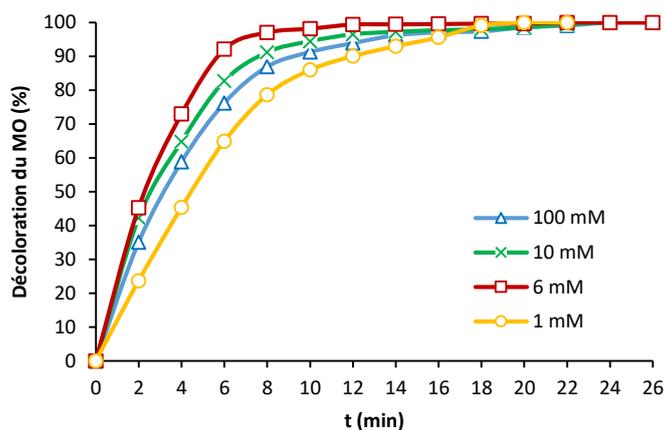


Figure 4. Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la décoloration du Méthyl orange en présence du cuivre. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10^{-5} M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, 100 tr/min, pH 3.

La diminution de la cinétique au delà de la concentration de 6 mM est probablement due à la consommation des radicaux $\cdot OH$ par l'excès de H₂O₂ qui donne lieu à la formation du radical hydroperoxyde $HO_2\cdot$ considéré comme moins actif que le radical hydroxyle $\cdot OH$ [13, 14]:



4.3 Application des ultrasons (Système Cu/US)

Les ultrasons ont été appliqués pour la dégradation d'une multitude de molécules organiques [15-17]. Dans la littérature, les phénomènes se produisant au cours du processus ultrasonore ont été largement décrits. La formation de microbulles de cavitation peut croître en continu jusqu'à atteindre une taille critique, provoquant un effondrement rapide des bulles de cavitation générant des températures et des pressions extrêmement élevées pendant un temps très court [18]. Dans ces conditions, l'eau peut être transformée en différents radicaux et espèces très réactifs tels que $\cdot OH$, $H\cdot$, $HO_2\cdot$ et H_2O_2 [19, 20] :



Dans cette étude, un appareil Branson B200 générant 40 kHz de fréquence ultrasonore a été utilisé. Les ultrasons ont été appliqués au système contenant 30 mg de cuivre (Cu/US).

Les résultats montrent que le temps pour la décoloration totale du MO est passé de 90 min avec le cuivre seul à 40 min lorsque les ultrasons ont été ajoutés (Figure 5). Une augmentation de la constante de vitesse a été enregistrée lorsque les ultrasons ont été appliqués avec le cuivre.

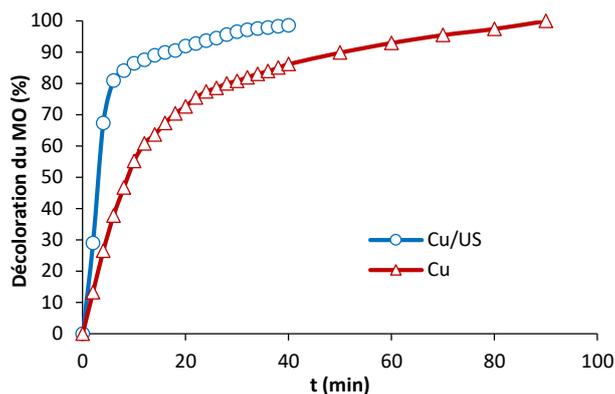


Figure 5. Effet des ultrasons sur la décoloration du MO en présence du cuivre. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10^{-5} M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, pH 3, US 40 kHz.

Les résultats montrent deux étapes distinctes; la première étape (0-6 min) où une décoloration rapide a été enregistrée ($k=0,287 \text{ min}^{-1}$) suivie d’une deuxième étape plus lente (6-40 min) où un ralentissement de la réaction a été observé ($k=0,075 \text{ min}^{-1}$). La rapidité de la réaction de décoloration observée dans la première étape est probablement due à une amélioration du transfert de matière provoquée par les ondes ultrasonores qui intensifient la dispersion des réactifs dans la solution. Le ralentissement observé dans la deuxième étape indique que les radicaux produits par les ultrasons n’étaient pas suffisants pour dégrader la totalité des molécules organiques.

Il est à noter que les ultrasons appliqués en milieu homogène MO/US (sans le cuivre) ont donné un très faible résultat (8 % après 120 min). Il est rapporté dans la littérature que les ultrasons lorsqu’ils sont utilisés seuls provoquent une faible minéralisation des matières organiques, c’est pourquoi ils sont généralement appliqués avec d’autres procédés d’oxydation [21].

La comparaison entre le système Cu/H₂O₂ et Cu/US montre que l’ajout du peroxyde d’hydrogène a été plus pertinent puisque la plus faible concentration utilisée de 1 mM a permis une décoloration totale du méthyl orange après 20 min alors que l’application des ultrasons a donné le même résultat après 40 min.

4.4 Combinaison des trois méthodes (Système Cu/H₂O₂/US)

Afin d’accélérer encore plus la cinétique de la dégradation du MO, du peroxyde d’hydrogène a été ajouté au système contenant le cuivre et les ultrasons (Cu/H₂O₂/US). Les expériences ont été menées en variant la concentration du peroxyde d’hydrogène de 1 mM à 100 mM en utilisant 30 mg de cuivre et les ultrasons à 40 kHz et 60°C (Figure 6). Les résultats ont montré une diminution remarquable du temps pour la décoloration totale qui a été atteinte après 6 minutes seulement contre 40 min enregistrés avec le système Cu/US et 12 min avec le système Cu/H₂O₂ avec H₂O₂ à 6 mM. La constante de vitesse calculée avec 30 mg de cuivre a été de 0,041 min⁻¹, elle est passée à 0,428 min⁻¹ avec le système Cu/H₂O₂ avec H₂O₂ à 6mM et a augmenté jusqu’à 0,670 min⁻¹ avec le système Cu/H₂O₂/US.

Cette accélération dans la dégradation du MO vient du fait que le peroxyde d’hydrogène en présence des ultrasons peut être dissocié en radicaux hydroxyles [22]:

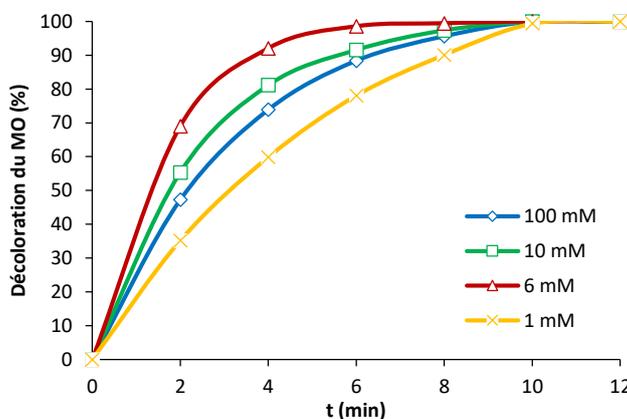


Figure 6. Effet de la concentration de H₂O₂ sur la décoloration du méthyl orange en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10^{-5} M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, pH 3, US 40 kHz.

Dans ce système (Cu/H₂O₂/US), le cuivre produit in situ les radicaux hydroxyles, et l'eau et le H₂O₂ produisent aussi ces radicaux par sonolyse. Il y'a donc trois sources de production des [•]OH ce qui induit une cinétique rapide de la dégradation du colorant.

Cette méthode simple et facile à mettre en place comme montré sur la figure 7 peut être appliquée à la dégradation d'un bon nombre de polluants organiques quel que soit leur nature, ce qui en fait une méthode facile et efficace.

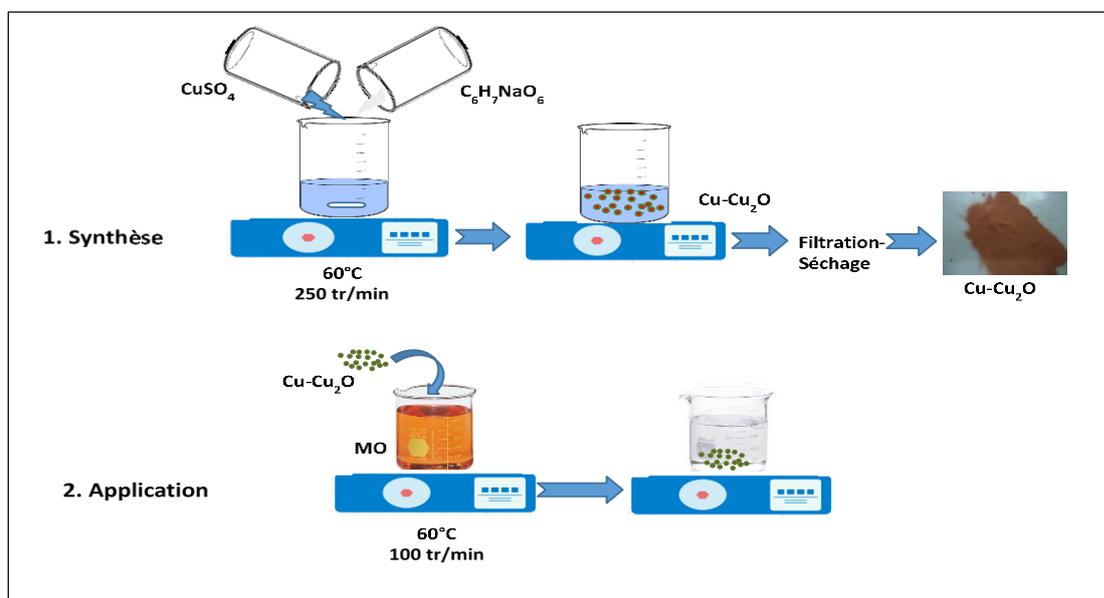


Figure 7. Schéma du mode opératoire de la synthèse du cuivre et son application dans la dégradation du méthyl orange.

5. CONCLUSION

Un composé à base de Cu et Cu₂O a été synthétisé par une méthode écologique utilisant l'ascorbate de sodium (vitamine C) sous des conditions ambiantes. Le produit obtenu est capable de produire in-situ les radicaux hydroxyles via la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau. Le cuivre joue ainsi un double rôle de catalyseur et d'oxydant. Le produit a été utilisé dans la décoloration du méthyl orange. Il a été trouvé que 30 mg du cuivre à 60 °C peut décolorer 100 % du MO après 90 min. L'application des ultrasons avec le cuivre a réduit le temps jusqu'à 40 min. L'ajout du peroxyde d'hydrogène à 6 mM a permis une décoloration totale au bout 12 min alors que la combinaison des trois méthodes (Cu/H₂O₂/US) a réduit le temps pour la décoloration totale à 6 min. Cette méthode de synthèse facile et utilisant un produit bio entre dans le cadre de la chimie verte qui ne cesse de se développer afin de répondre à la demande croissante du développement durable.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique d'Algérie (PRFU Projet N°A16N01UN230120180003) à travers le Direction Générale de la Recherche Scientifique et Développement Technologique (DGRSDT).

REFERENCES

- [1] Boukerche I., Djerad S., Larba R., Benmansour L., Tifouti L., 2018. Dissolution behavior of metallic zinc in organic acid, *Environmental Research and Technology*, Vol. 1, 11–18.
- [2] Domingues E., Fernandes E., Gomes J., Martins R.C., 2021. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment, *Science of The Total Environment*, Vol. 776, 145958.
- [3] Coxa M., Farinelli G., Tiraferri A., Minella M., Vione D., 2021. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, *Chemical Engineering journal*, Vol. 414, 128668.
- [4] Wang J., Tang J., 2021. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 332, 115755.

- [5] Wen G., Wang S.J., Ma J., Huang T.L., Liu Z.Q., Zhao L., Xu J.L., 2014. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 275, 193–199.
- [6] Abbas S., Wei C.D., Hayat K., Zhang X., 2012. Ascorbic Acid: Microencapsulation Techniques and Trends, *Food Reviews International* Vol. 28 (4), 343-374.
- [7] Mostafavi M., *Cinétique et dynamique des réactions chimiques*, 1^{ère} Ed, EDP Sciences, 2015.
- [8] Lakhel N., Djerad S., 2019. Effect of stirring device on CuO dissolution by glycine, *Environmental Research and Technology*. Vol. 2, 103–111.
- [9] Harris D.C., 2010. *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 45-47.
- [10] Sun S.P., Lemley A.T., 2011. P-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* Vol. 349, 71–79.
- [11] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., Boulkra M., 2020. Highly active copper in dye discoloration via a heterogeneous Fenton like process, *Journal of the Iranian Chemical Society* Vol. 17, 1201–1209.
- [12] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., 2021. Reactivity of Cu₂O-Cu in the Discoloration of Methylene Blue via a Heterogeneous Fenton-Like Process, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* Vol. 40 (5), 1502-1511.
- [13] Huang D., Hu C., Zeng G., Cheng M., Xu P., Gong X., Wang R., Xue W., 2017. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation, *Science of the Total Environment* Vol. 574, 1599–1610.
- [14] Isariebel Q.P., Carine J.L., Ulises-Javier J.H., Anne-Marie W., Henri D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 16, 610–616.
- [15] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., 2020. Synthesis of copper with sodium ascorbate and its application in malachite green discoloration, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 8, 104457.
- [16] Wang H., Chen J., Ren P., Zhang Y., Onyango S.O., 2021. Ultrasound irradiation alters the spatial structure and improves the antioxidant activity of the yellow tea polysaccharide, *Ultrasonics Sonochemistry* Vol. 70, 105355.
- [17] Gajengi A.L., Chaurasia S., Monflier E., Ponchel A., Ternel J., Bhanag B.M., 2021. Ultrasound-assisted synthesis of NiO nanoparticles and their catalytic application for the synthesis of trisubstituted imidazoles under solvent free conditions, *Catalysis Communications* Vol. 161, 106366.
- [18] Wang J., Wang Z., Vieira C.L.Z., Wolfson J.M., Pingtian G., Huang S., 2019. Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 55, 273–278.
- [19] Ince N.H., 2018. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 40, 97–103.
- [20] S. Anandan V.K., Ponnusamy M., 2020. Ashokkumar, A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 67 (2020), 105130.
- [21] Gogate P.R., 2008. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 15 1–15.
- [22] ElShafei G.M.S., Yehia F.Z., Dimitry O.I.H., Badawi A.M., Eshaq G., 2014. Ultrasound assisted- Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 21, 1358–1365.